

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-261568

(43)Date of publication of application : 19.09.2003

(51)Int.Cl.

C07D471/22
// C07B 61/00

(21)Application number : 2002-062665

(71)Applicant : TOKYO INST OF TECHNOL

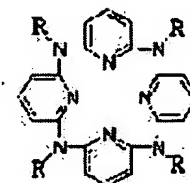
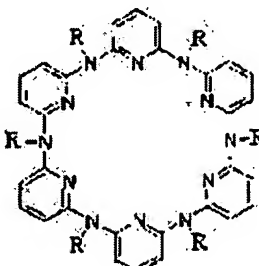
(22)Date of filing : 07.03.2002

(72)Inventor : KANBARA TAKAKI
YAMAMOTO RYUICHI
MIYAZAKI YUKO(54) METHOD FOR PRODUCING AZACALIXPYRIDINE WHICH IS CYCLIC CYCLOPHANE
AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide azacalixpyridine which is a new cyclic compound and used as a host molecule of an inclusion compound.

SOLUTION: This azacalixpyridine comprises the cyclic compound composed of 4,6-repeating structure units of the pyridines and is expressed by chemical formula (I) (R is a 1-6C alkyl) or chemical formula (II). The azacalixpyridine is formed by conducting condensation reaction of a 2,6-dihalogenated pyridine with a 2,6-di(alkylamino)pyridine (composed of 1-6C alkyls), or of a 2-dihalogenated 6-alkylamino pyridine (composed of a 1-6C alkyl), in the presence of a palladium complex catalyst. The azacalixpyridine newly produced makes it possible that lone pairs of electrons are integrated inside a cyclic skeletal structure thereof and an atom or a molecule having Lewis acid nature is included in the azacalixpyridine. Therefore, a new metal complex catalyst and a charge-transfer complex are each provided.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-261568

(P2003-261568A)

(43) 公開日 平成15年9月19日 (2003.9.19)

(51) IntCl.	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 7 D 471/22		C 0 7 D 471/22	4 C 0 6 5
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0 4 H 0 3 9

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2002-62665(P2002-62665)

(22) 出願日 平成14年3月7日 (2002.3.7)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成13年9月7日
 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第80秋季年会
 (2001) 化学関係学協会連合協議会研究発表会 連合
 討論会 合同大会 講演予稿集」に発表

(71) 出願人 391012316

東京工業大学長

東京都目黒区大岡山2丁目12番1号

(72) 発明者 神原 貴樹

神奈川県横浜市緑区長津田町4259番地 東
 京工業大学内

(72) 発明者 山本 ▲隆▼一

神奈川県横浜市緑区長津田町4259番地 東
 京工業大学内

(74) 代理人 100072051

弁理士 杉村 興作

最終頁に続く

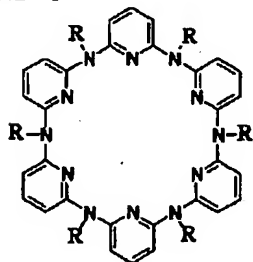
(54) 【発明の名称】 環状シクロファン、アザカリックスピリジンの製造法及びその利用法

(57) 【要約】

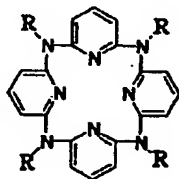
【課題】 包接化合物のホスト分子としての利用できる
 新規な環状化合物であるアザカリックスピリジンを提供
 する。

【解決手段】 4,6の反復構成単位からなる環状化合物
 である次の化学式：

【化1】



化合物1



化合物2

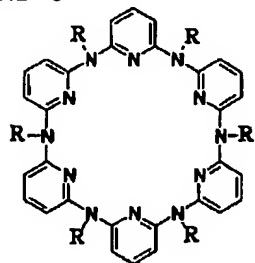
と2,6-ジ(アルキルアミノ)ピリジン(アルキルは炭素
 数1~6のアルキルを示す。)もしくは2-ハロゲン化-6
 -アルキルアミノピリジン(アルキルは炭素数1~6の
 アルキルを示す。)をパラジウム錯体触媒存在下で縮合
 反応させることによって製造することができる。新規な
 アザカリックスピリジンの製造によって環状骨格内に孤
 立電子対を集約させ、ルイス酸性を有する原子及び分子
 を包接することが可能となり、新しい金属錯体触媒及び
 電荷移動錯体を提供できる。

(式中、Rは炭素数1~6のアルキル基を示す。)の化
 合物1及び2で表されるアザカリックスピリジンを提供
 する。これらの環状化合物は2,6-ジハロゲン化ピリジン

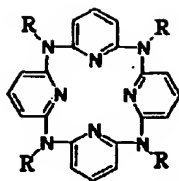
【特許請求の範囲】

【請求項1】 環式化合物であって、
次の化学式：

【化1】



化合物1



化合物2

(式中、Rは炭素数1～6のアルキル基を示す。)の化合物1又は2で表されることを特徴とするアザカリックスピリジン。

【請求項2】 複素環化合物であるピリジンの2,6位をハロゲンに置換した2,6-ジハロゲン化ピリジンと複素環化合物であるピリジンの2,6位をアミノ基で置換した2,6-ジ(アルキルアミノ)ピリジン(アルキルは炭素数1～6のアルキルを示す。)もしくは2-ハロゲン化-6-アルキルアミノピリジン(アルキルは炭素数1～6のアルキルを示す。)をパラジウム錯体触媒存在下で縮合反応させることを特徴とする【化1】の化合物1又は2で表されるアザカリックスピリジンの製造法。

【請求項3】 包接錯体であって、

【化1】の化合物1又は2で表されるアザカリックスピリジンを包接化合物のホスト分子としていることを特徴とする包接錯体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、環状シクロファン、4,6の反復構成単位からなる環状化合物であるアザカリックスピリジン及びその製造法並びに利用法に関する。

【0002】

【従来の技術】芳香環を構造中に有する環状化合物は安定かつ歪みをほとんど持たないことから環構造の内孔の大きさによって特定の分子を認識し包接することができることが知られている[例えば、「包接化合物」東京化学同人、25頁(1989)]。

【0003】また、パラジウム錯体触媒を用いるハロゲン化芳香族化合物とアミンの反応では、種々の芳香族アミン類が効率よく得られることが知られており[例えば、有機合成化学協会誌、59巻、607頁(2001)]、製造法としては、例えば特開平-97451号明細書に提案されている。そして、この製造法を二官能性のジハロゲン化芳香族化合物とジアミノ化合物に適用することにより、重合体や環状化合物の製造が提案されている[例えば、J. Or

g. Chem., 64巻、8236頁(1999)]。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、芳香環を構造中に有する従来の環状化合物の包接特性はその π 電荷移動や疎水性相互作用によるものであり、包接可能な原子及び分子は限定される。そのため、環状包接化合物を構成する分子構造を工夫することにより、従来の環状包接化合物にはない物性を備えた物質の開発が望まれている。例えば、芳香環を遷移金属に対して配位機能を有することが知られているピリジン等の複素六員環に置き換えた場合、環状構造の内側に遷移金属を包接した錯体が得られる[例えば、有機合成化学協会誌、56巻、604頁(1998)]。

【0005】本発明は、これらの状況の下、新しい分子構造を有する環状化合物を探索すべく鋭意研究の結果完成したものである。

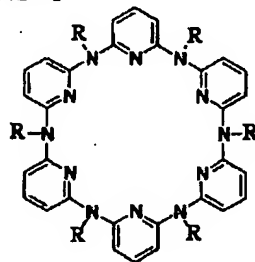
【0006】本発明の課題は、遷移金属に対して配位機能を有することが知られているピリジン環とアミノ基を直接結合させた新規な環状化合物を提供することにある。

【0007】また、本発明の他の課題は、従来の非環状キレート配位子や環状包接化合物とは異なる包接機能及び配位特性を有する環状包接化合物を提供することにある。

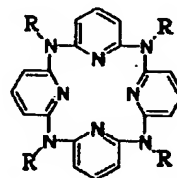
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、環式化合物であって、次の化学式：

【化2】



化合物1



化合物2

(式中、Rは炭素数1～6のアルキル基を示す。)の化合物1又は2で表されることを特徴とするアザカリックスピリジンに係るものである。

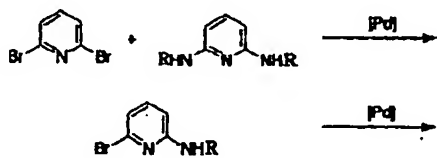
【0009】また、本発明は、包接錯体であって、【化2】の化合物1又は2で表されるアザカリックスピリジンを包接化合物のホスト分子としていることを特徴とする包接錯体に係るものである。

【0010】本発明者は、上記目的が、遷移金属に対して配位機能を有することが知られているピリジン環の2,6位をアミノ基で架橋し、反復構成単位を6又は4結合させた【化2】で表される化合物1又は2で表されるアザカリックスピリジンによって達成されることを見出

し、本発明に到達した。

【0011】本発明によれば、ピリジン環とアミノ基を直接結合させることによって内孔に多数の孤立電子対を集約させた環状化合物を製造することができ、環の内側の塩基性を高め、ルイス酸性を有する原子及び分子との相互作用を向上させることが可能となる。

【0012】さらに、環構造を構成する反復構成単位数を変えることによって配位座となるピリジン環内窒素及びアミノ基の幾何配置を制御もしくは固定化し、従来の非環状キレート配位子や環状包接化合物とは異なる包接機能及び配位特性を有する環状包接化合物を提供することができる。



(式中、Rはアルキル基を示す。)で表される縮合反応によって製造される。

【0014】上記の反応において、パラジウム錯体触媒には、反応直前に反応系で合成したものをそのまま用いるか、又は予め合成単離したものをを用いることもできる。

【0015】かかるパラジウム錯体触媒は、中性配位子存在下での還元反応及び配位子交換反応なる方法によって生成されるパラジウム錯体であり、その中性配位子としてはトリ-tert-ブチルホスフィン、ビスジフェニルホスフィノバイナフチル等を例示することができる。

【0016】本発明では、4,6の反復構成単位からなる環状化合物であるアザカリックスピリジンを提供する。この環状化合物は、2,6-ジハロゲン化ピリジンと2,6-ジ(メチルアミノ)ピリジンもしくは2-ハロゲン化-6-メチルアミノピリジンをパラジウム錯体触媒存在下で縮合反応させることによって製造する。

【0017】本発明によれば、アザカリックスピリジンの製造によって環状骨格内に孤立電子対を集約させ、ルイス酸性を有する原子及び分子を包接可能となり、新しい金属錯体触媒及び電荷移動錯体を提供できる。

【0018】

【実施例】以下、本発明をさらに具体的かつ詳細に、実施例について説明する。

実施例1

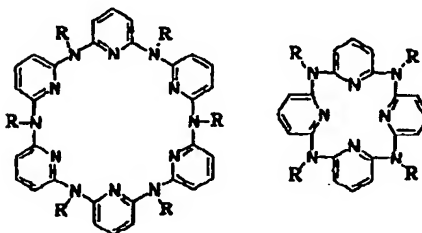
トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム0.0375 mmol、トリ-tert-ブチルホスフィン0.1125 mmolをトルエン150 mlに溶解し、ナトリウム-tert-ブトキシド2.25 mmolを加え、さらに0.75 mmolの2,6-ジプロモピリジンと0.75 mmolの2,6-ジ(メチルアミノ)ピリジンを加えて、70℃の反応温度で72時間反応させた。この反応によ

*

*【0013】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を説明する。本発明の上記環状化合物は、ピリジンの2,6-位をハロゲンに置換した2,6-ジハロゲン化ピリジンとピリジンの2,6-位をアミノ基で置換した2,6-ジ(アルキルアミノ)ピリジン(アルキルは炭素数1~6のアルキルを示す。)もしくはピリジンの2-位をハロゲンに、6-位をアミノ基で置換した2-ハロゲン化-6-アルキルアミノピリジン(アルキルは炭素数1~6のアルキルを示す。)をパラジウム錯体触媒存在下で次の反応式:

【化3】



20※り環状化合物であるアザカリックスピリジンが得られた。

【0019】パラジウム錯体や副生成物である臭化ナトリウム及び非環状化合物を除くために、下記の(イ)から(ニ)の操作を行った。

(イ) アンモニア水(29%)で洗浄し、トルエンで抽出
(ロ) カラムクロマトグラフィー(アルミナ、溶出液:クロロホルム/酢酸エチルの2:1混合溶液)で分離精製
(ハ) カラムクロマトグラフィー(アルミナ、溶出液:クロロホルム)で分離精製

30 (ニ) カラムクロマトグラフィー(プロピルアミン修飾シリカゲル、溶出液:クロロホルム)で分離精製

【0020】以上の精製操作により粉状環状化合物1を単離し、真空ラインを用いて乾燥した。この環状化合物1の元素分析値は炭素67.9%、水素5.7%、窒素26.1%、塩素0.1%であり、N-メチルアミノピリジンを反復構成単位とする環状化合物の計算値(炭素67.9%、水素5.7%、窒素26.4%)とほぼ一致した。本実施例における環状化合物の収率は10%であった。

40 【0021】上記の環状化合物はクロロホルム、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等の一般的な極性有機溶媒に可溶であった。そのため、質量分析(FAB/MS)を行ったところ、 $m/z = 636$ に主のピークが観測され、N-メチルアミノピリジンを反復構成単位とし、反復構成単位数が6から成る環状化合物1の分子イオンピークと一致することがわかった。

【0022】更に、化合物1をクロロホルム-メタノール混合溶媒から再結晶することにより単結晶を作成し、X線結晶構造解析を行ったところ、N-メチルアミノピリジンを反復構成単位とし、反復構成単位数が6から成る環状化合物1の分子構造と一致することが確認された。

【0023】また、上記環状化合物1の¹H NMRスペクトルは以下のシグナルを示した。

¹H NMR (in CDCl₃) δ 7.37 (t, 6H), 6.35 (d, 12H), 3.46 (s, 18H)

【0024】実施例2

トリス (ジベンジリデンアセトン) ジバラジウム0.0375 mmol、トリ-tert-ブチルホスフィン0.1125 mmolをトルエン150 mlに溶解し、ナトリウム-tert-ブトキシド2.25 mmolを加え、さらに0.75 mmolの2,6-ジプロモピリジンと0.75 mmolの2,6-ジ(メチルアミノ)ピリジンを加えて、70℃の反応温度で72時間反応させた。この反応により環状化合物であるアザカリックスピリジンが得られた。

【0025】バラジウム錯体や副生成物である臭化ナトリウム及び非環状化合物を除くために、下記の(イ)から(ニ)の操作を行った。

(イ) アンモニア水(29%)で洗浄し、トルエンで抽出

(ロ) カラムクロマトグラフィー (アルミナ、溶出液: クロロホルム/酢酸エチルの2:1混合溶液) で分離精製

(ハ) カラムクロマトグラフィー (アルミナ、溶出液: クロロホルム) で分離精製

(ニ) カラムクロマトグラフィー (プロピルアミン修飾シリカゲル、溶出液: クロロホルム) で分離精製 (実施例1とは異なる溶出速度のフラクションを分離精製)

【0026】以上の精製操作により粉状環状化合物2を単離し、真空ラインを用いて乾燥した。本実施例における環状化合物の収率は2%であった。

【0027】上記の環状化合物はクロロホルム、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等の一般的な極性有機溶媒には可溶であった。そのため、質量分析(FAB MS)を行ったところ、m/z = 424に主のピークが観測され、N-メチルアミノピリジンを反復構成単位とし、反復構成単位数が4から成る環状化合物2の分子イオンピークと一致することがわかった。

【0028】また、上記環状化合物2の¹H NMRスペクトルは以下のシグナルを示した。

¹H NMR (in CDCl₃) δ 7.35 (t, 4H), 6.35 (d, 8H), 3.20 (s, 12H)

【0029】実施例3

トリス (ジベンジリデンアセトン) ジバラジウム0.05 mmol、トリ-tert-ブチルホスフィン0.15 mmolをトルエン

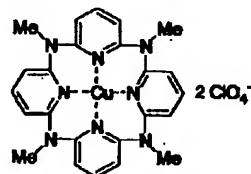
30 mlに溶解し、ナトリウム-tert-ブトキシド3 mmolを加え、さらに1.1 mmolの2-ブロモ-6-メチルアミノピリジンを加えて、70℃の反応温度で72時間反応させた。この反応により環状化合物であるアザカリックスピリジンが得られた。以後の操作は実施例1と同様に行った。この反応により実施例1で得られたものと同一の環状化合物である粉状環状化合物1が収率8%で得られた。

【0030】実施例4

実施例2で得られたアザカリックスピリジン (化合物2) のクロロホルム溶液に過塩素酸銅のエタノール溶液を加えたところ、薄茶色の沈殿物が生成した。この沈殿物をろ過・洗浄することにより、化合物2の銅錯体である化合物3を調製した。

【0031】化合物3をアセトニトリルから再結晶することにより単結晶を作成し、X線結晶構造解析を行ったところ、環状構造内に銅イオンを一つ取り込んだ次の化学式:

【化4】



化合物3

で表される錯体が生成していることが確認された。このような現象は、本発明の環状化合物が遷移金属に対して包接可能なホスト分子として使用可能なことを示している。

【0032】

【発明の効果】本発明の環状包接化合物であるアザカリックスピリジンは、有機溶媒に可溶であり、環状骨格内に孤立電子対を集約していることから、金属イオンや電子受容性分子を包接するホスト分子としての特性を有する。

【0033】また、本発明の製造法により、2種類の反復構成単位数の異なる、すなわち環サイズの異なる環状化合物が提供できることから、ゲストとなる原子もしくは分子のサイズに応じた環状包接化合物を提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 宮崎 優子
神奈川県横浜市緑区長津田町4259番地 東京工業大学内

Fターム(参考) 4C065 AA09 CC05 DD05 EE05 HH01
JJ01 KK09 LL01 PP01 QQ02
4H039 CA42 CH20